

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-044934

(43)Date of publication of application : 25.02.1988

(51)Int.Cl.

B01J 8/06

H01M 8/04

H01M 8/06

(21)Application number : 61-189044

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.1986

(72)Inventor : YOSHIOKA HIROSHI  
UMEMOTO MASATSURU

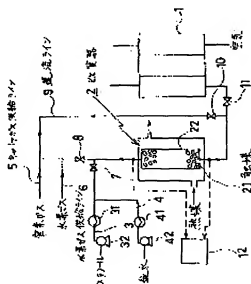
## (54) METHANOL REFORMING APPARATUS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the use amount of carrier gas, by providing a line for supplying hydrogen gas and the carrier gas thereof and a line for refluxing the carrier gas flowing out to an inlet side as the reducing means for a reforming catalyst in an oxidized state.

CONSTITUTION: Since the hydrogen gas supplied into a reforming reaction tube 22 is entirely consumed in the reducing reaction during the advance of catalyst reducing reaction, only nitrogen gas flows out from the outlet of the reforming reaction tube 22 to be recirculated and refluxed through a reflux line 9. When a reforming catalyst 21 is sufficiently reduced, hydrogen gas begins to appear on the outlet side of the reforming reaction tube 22, and the hydrogen quantities in the gases flowing on the inlet and outlet sides of the reforming reaction tube 22 are measured and monitored by a gas analyser 12 in a reducing operation process to make it possible to ascertain the finish of reduction.

When reducing operation is finished, valves 8, 10 are closed and valves 7, 11 are opened to prepare for the next methanol reforming operation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-44934

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月25日

B 01 J 8/06

8618-4G

H 01 M 8/04

S-7623-5H

8/06

R-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メタノール改質装置

⑯ 特 願 昭61-189044

⑰ 出 願 昭61(1986)8月12日

⑱ 発 明 者 吉 岡 浩 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 梅 本 真 鶴 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑳ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山口 巖

## 明 細 書

1. 発明の名称 メタノール改質装置

2. 特許請求の範囲

1) メタノールを改質原料とし、水蒸気の下で改質触媒との接触反応によりメタノールを改質するメタノール改質装置において、改質運転に先立ち酸化物状態にある改質触媒を還元操作する手段として、改質触媒を充填した改質反応管へ外部から改質触媒を還元する水素ガス、およびそのキャリアガスを供給する水素ガス供給ライン、キャリアガス供給ラインと、改質反応管の出口から流出したキャリアガスを再び入口側に循環させるキャリアガス循環ラインとを設けたことを特徴とするメタノール改質装置。

2) 特許請求の範囲第1項記載のメタノール改質装置において、キャリアガスが窒素ガスであることを特徴とするメタノール改質装置。

3) 特許請求の範囲第1項記載のメタノール改質装置において、キャリアガスが純水より得たスチームであることを特徴とするメタノール改質装置。

## 3. 発明の詳細な説明

【発明の属する技術分野】

この発明は例えば燃料電池発電プラントに組込んで使用するメタノール改質装置を対象に、メタノールの改質運転に先立って改質触媒を還元操作する手段を備えたメタノール改質装置に関する。

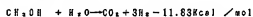
【従来技術とその問題点】

新しい発電装置として注目されている燃料電池は、小出力でも高い効率が得られる点から、昨今では従来のエンジン発電機の利用分野であった小出力の移動用電源、非常用電源、離島用電源等への展開が図られるようになっている。

ところで燃料電池の燃料水素源としては、従来は天然ガス等を原料として水素気改質により得られた水素が一般に利用されているが、このような天然ガスを改質する場合の改質反応温度は800～900℃という高温であり、かつ設備面でも脱硫装置、CO生成器等の付帯設備を必要とするために移動用電源等に使用する小出力の燃料電池発電プラントには不向きである。そこで昨今では改質反

応温度が例えばリニウム酸型燃料電池の運転温度に近い 200～300℃程度であり、かつ設備的にも熱処理装置、CO処理装置等が必要で改質器本体のみで済むメタノール改質器が目玉され、その開発が進められている。

ここでメタノールを原料として水素リッチなガスに改質するには、メタノールを水蒸気のスチーム存在下で改質触媒との接触反応させることにより、次式の反応により水素が得られることは周知の通りである。



またこの場合使用する改質触媒としては、Cu-Zn系、Cu-Zn-Cr系、Cu-Zn-Al系、Zn-Cr系等の触媒が知られている。

ところでこれら改質触媒は使用前の段階では酸化物の状態で改質器に充填されるが、前記した改質反応を行っている状態では触媒が還元された状態で改質反応に関与する。このために仮に触媒を酸化物の状態のまま使用して改質運転を開始すると、触媒の還元反応により極めて高い発熱が生じ、

—3—

で改質運転時には改質反応管22を所定の温度に加熱した状態でメタノール蒸気、スチームを混合して供給することにより、改質触媒21との接触反応により改質原料であるメタノールが水素リッチなガスに改質されて燃料電池1の燃料極に供給されることは先述の通りである。

一方、かかる燃料電池発電プラントに対し、改質触媒の還元を行う手段として改質器2の上流側に窒素ガス供給ライン5および水素ガス供給ライン6が配管されている。ここで改質運転に先立って改質触媒を還元操作するには、弁7を開、弁8を閉とし、まずキャリアガスとしての窒素ガスを改質反応管22内に流通させながら改質反応管22を昇温し、触媒層温度が175～180℃に昇温した段階で水素ガスを1～2%程度キャリアガスに混入して供給し、この状態のまま約12時間程度キャリアガスとしての窒素ガスおよび水素ガスを流し続ける。これにより例えばCu系の酸化物状態の触媒は次式の反応により還元される。



—5—

この結果として触媒自身がその使用限界温度を超えて劣化し触媒機能を喪失したり、触媒を収容した改質器、その配管系等に損傷を与えたりする恐れがある。このために通常は改質運転に入る以前の段階で前段工程として改質触媒を還元操作し、しかる後に改質運転に移行して改質原料を改質するようにしている。

次に従来一般に行われている改質触媒の還元操作法について述べる。第4図は燃料電池発電プラントのメタノール改質装置を対象とした改質触媒の還元操作のフロー図を示すものであり、1は燃料電池、2が改質器であり、改質器2は燃焼ガス等の熱源を流す炉内に改質触媒21を充填した改質反応管22が内蔵配管されており、該改質反応管22の入口側にはメタノール減圧器31、メタノールポンプ32を介してメタノール供給源との間に配管したメタノール供給ライン3、および純水減圧器41、純水ポンプ42を介して純水源との間に配管したスチーム供給ライン4が接続され、かつ出口側が燃料電池1の燃料極に接続配管されている。こ

—4—

なおこの還元反応は高い発熱を伴うことから、前記の還元操作の過程では水素ガスを充分にキャリアガスである窒素ガスで希釈し、触媒層温度が過度に上昇しないように充分注意する。その後触媒層を200～210℃程度に昇温し、さらに水素ガス濃度を高めた状態でも触媒層温度が上昇しないことを確認して還元操作を完了する。

ところで従来の還元方式では、前記したキャリアガスとしての窒素ガスは改質反応管22を通過した後にそのまま系外に放出していた。このためにキャリアガスの消費量が膨大な量となる。なお前記還元操作の条件を示すと第1表の通りである。

第 1 表

触媒層温度	175～180℃
キャリアガス空間流速	1000 l/hr
窒素ガス消費量	4000 N ml / ml-触媒
水素ガス濃度	1～2 モル%
水素ガス消費量	80 N ml / ml-触媒

なお上記の改質触媒の還元操作法は従来の化学プラント等で既に確立している技術であるが、特

—6—

に先記した小出力の移動用電源等の燃料電池発電システムの改質器に適用するには次記のような問題点が残る。すなわち離島用電源、移動用電源等として発電プラントを現地に届け付けた後に前記した改質触媒の還元操作を行う場合には、多量の窒素ガスを消費するためにキャリアガスの大容量補給が必要となり、その設置を含めて燃料電池発電プラント設備が大形化する他、そのガス補給管理も厄介となる。

#### 【発明の目的】

この発明は上記の点にかんがみなされたものであり、前記した従来の触媒還元法による設備、並びにその管理上の難点を解消し、還元操作の際に使用するキャリアガスの使用量の低減化が図れるようにしたメタノール改質装置、特にその改質触媒還元手段の回路構成を提供することを目的とする。

#### 【発明の要点】

上記目的を達成するために、この発明は改質運転に先立ち酸化物状態にある改質触媒を還元操作

—7—

10、11は逆流ライン8の分岐点に介装した開閉弁、12は改質反応管22の入口、出口側を逆流するガス中の水素ガス量を検出するガス分析計である。

次に上記構成においてメタノールの改質運転に先立って行う酸化物状態にある改質触媒の還元操作に付いて説明すると、まず改質器2の炉内に熱媒を流して改質反応管22を昇温した状態で弁8、10を開いて窒素ガス源よりキャリアガスとしての窒素ガスを系内に送り込み、改質反応管22→キャリアガス逆流ライン9を通じて窒素ガスを循環させながら改質層温度を170～180℃に保つ。次にこの温度状態を維持しつつ水素ガス源より還元剤としての水素ガスを1～2モル%の割合で系内に供給し、窒素ガスに乗せて改質反応管22内に導入する。これにより先述したように改質触媒21の還元が開始されるようになる。ここで触媒の還元反応が進行している間は改質反応管22内に供給された水素ガスは全て還元反応に消費されるので改質反応管22の出口からは窒素ガスのみが流出し、その窒素ガスは逆流ライン9を経て再循環送流され

—9—

する手段として、改質触媒を充填した改質反応管へ外部から改質触媒を還元する水素ガス、およびそのキャリアガスを供給する水素ガス供給ライン、キャリアガス供給ラインと、改質反応管の出口から抽出したキャリアガスを再び入口側に逆流させるキャリアガス逆流ラインとを備え、還元操作の過程で改質反応管に流すキャリアガスの使用量を大幅に節減させて設備面、キャリアガスの補給管理を含めてコストの低減化が図れるようにしたものである。

#### 【発明の実施例】

第1図、第3図はそれぞれ燃料電池発電プラントのメタノール改質装置を対象としたこの発明の異なる実施例の系統図を示すものであり、第4図と同一機器には同じ符号が付してある。まず第1図の実施例では、第4図に示したキャリアガスとしての窒素ガス供給ライン5、および還元剤である水素ガスの供給ライン6に加えて、改質反応管22の出口側と窒素ガス供給ライン5との間を結んで窒素ガス逆流ライン9が配管されている。なお

—8—

る。そして改質触媒21が十分に還元されると還元反応が行われなくなるので水素ガスが改質反応管22の出口側に出現するようになる。したがって還元操作の過程でガス分析計12により改質反応管22の入口および出口側を流れるガス中の水素ガス量を計測監視することにより還元終了を確認することができ、還元操作の終了により弁8、10を閉、弁7、11を閉にして次のメタノール改質運転に備える。なおこの還元操作のプロセスおよびその過程での温度推移を第2図に、また還元操作の条件を次記の第2表に示す。

第2表

触媒層温度	170～180℃
キャリアガス空間速度	1000/ Hr
窒素ガス消費量	400 N ml / ml - 触媒
水素ガス濃度	1～2 モル%
水素ガス消費量	80 N ml / ml - 触媒

第2表から明らかなように、還元操作期間中にキャリアガスとしての窒素ガスを循環送流することにより、キャリアガスとしての窒素ガス消費量

—10—

は第4図に示した従来の方式と比べて1/10に低減されることができた。

次に第3図に別な実施例を示す。第1図に示した実施例ではキャリアガスとして水素ガスを使用した例を示したが、この実施例ではキャリアガスとして発電プラント内の純水設備を利用し、純水を加熱して得たスチームをキャリアガスとして水素ガスを送り込みながら改質触媒21の還元を行うものである。なお図中13が改質反応管22の出口側とスチーム供給ライン4のポンプ入口側との間に接続配管したスチームの還流ライン、14は該還流ライン13内に介装したスチーム凝縮用の冷却器である。

かかる構成での改質触媒21の還元操作は、第1図の場合と同様に熱媒により改質反応管22を加熱し、この状態で純水をスチームに変えて改質反応管22に導入するとともにその出口側でスチームを冷却器14により水に戻した後に再びスチーム供給ライン4に戻して再循環させ、ここで改質触媒温度を170〜180℃に保持した状態で水素ガス供

給ライン6より水素ガスを供給して改質触媒を還元する。なお還元終了の確認は先記実施例と同様にガス分析計12での水素ガス量の計測により行う。また実験により確認したところでは、還元操作期間中に消費した純水量は300kg/m-触媒、であった。

#### 【発明の効果】

以上述べたようにこの発明によれば、改質運転に先立ち酸化物状態にある改質触媒を還元操作する手段として、改質触媒を充填した改質反応管へ外部から改質触媒を還元する水素ガス、およびそのキャリアガスを供給する水素ガス供給ライン、キャリアガス供給ラインと、改質反応管の出口から流出したキャリアガスを再び入口側に還流させるキャリアガス還流ラインとを設け、改質触媒の還元操作中に供給したキャリアガスを改質反応管を出た後にそのまま系外に放出することなく再び還流して再使用するようにしたことにより、従来の方式と比べてキャリアガスの使用量を大幅に節減することができ、したがって還元操作に必要な

—11—

—12—

ガス貯蔵設備、キャリアガスの消費量等を含め、特に移動用電源、緊急用電源等の小出力燃料電池発電プラントに対して設備面、ランニングコスト面で有利なメタノール改質装置を提供することができる。

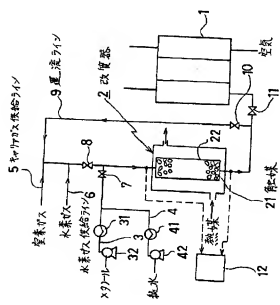
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第3図はそれぞれ燃料電池発電プラントを対象としたこの発明の異なる実施例を示す還元操作手段の系統図、第2図は第1図における触媒還元操作のプロセスおよびその過程の温度推移図、第4図は従来の還元操作手段の系統図である。各図において、

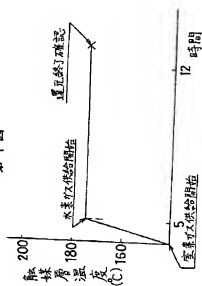
1：燃料電池、2：改質器、21：改質触媒、22：改質反応管、3：メタノール供給ライン、4：スチーム供給ライン、5：窒素ガス供給ライン、6：水素ガス供給ライン、9、13：キャリアガス還流ライン。

代理人 山 口

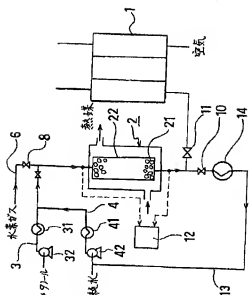




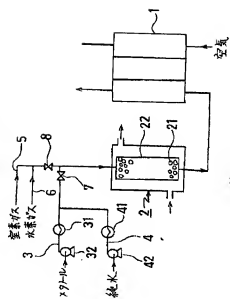
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図